

RADIATION HARDENABLE POWDER COMPOSITION, HARDENING AND HARDENED MATERIAL

Patent number: JP10130363
 Publication date: 1998-05-19
 Inventor: TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
 Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD
 Classification:
 - international: C08G59/00; C08L63/00
 - european:
 Application number: JP19960303541 19961030
 Priority number(s):

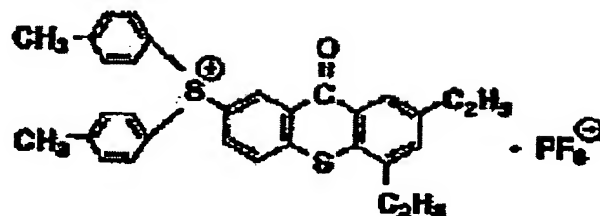
Also published as:

 JP10130363 (

Abstract of JP10130363

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of being hardened at a temperature lower than the case of the conventional one and sufficiently hardened even in a pigment-added system by formulating a specific onium salt as a photoinitiator of a cation polymerization to a solid cationically polymerizable material.

SOLUTION: The subject composition comprises (A) a solid cationically polymerizable material (preferably a compound containing an epoxy group such as a bisphenol type epoxy resin), (B) a photoinitiator of a cation polymerization comprising an onium salt having ≥ 100 maximum molar absorption coefficient at ≥ 360 nm wave length (e.g. the onium salt having a thioxanthone structure such as a compound of the formula), and optionally (C) a pigment. The each component is preferably formulated to be 49.7-99.7wt.% component A, 1-10wt.% component B and 10-60wt.% component C in the objective composition. The melting point of component A is preferably 60-130 deg.C. Further the objective composition has $\leq 300 \mu\text{m}$ particle diameter of the solid.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130363

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 0 8 G 59/00		C 0 8 G 59/00
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-303541

(22) 出願日 平成8年(1996)10月30日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性粉体組成物、硬化方法及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 顔料添加系で硬化性に優れた放射線カチオン重合性粉体組成物、硬化方法及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 固体のカチオン重合性物質 (A) と波長 360 nm 以上の最大モル吸光係数が 100 以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤 (B) 及び任意成分として顔料 (C) を含有することを特徴とする放射線硬化性粉体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】固体のカチオン重合性物質（A）と波長360nm以上の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤（B）及び任意成分として顔料（C）を含有することを特徴とする放射線硬化性粉体組成物。

【請求項2】請求項1記載のオニウム塩である光カチオン重合開始剤（B）がチオキサントン構造を有するオニウム塩であることを特徴とする粉体組成物。

【請求項3】請求項1記載の固体のカチオン重合性物質（A）の融点が20℃～180℃の範囲である請求項1の粉体組成物。

【請求項4】組成物を加熱熔融、連続被膜を形成した後、紫外線あるいは電子線を照射することにより重合、硬化させることを特徴とする請求項1、2又は3の粉体組成物の硬化方法。

【請求項5】請求項1、2又は3の粉体組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線硬化性粉体組成物、硬化方法及びその硬化物に関し、更に詳しくは、組成物を加熱熔融した後、紫外線あるいは電子線を照射することにより重合、硬化する粉体組成物、硬化方法及びその硬化物に関する。特に顔料を含む組成物において、硬化性に優れた放射線硬化性粉体組成物、硬化方法及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塗料として用いられている材料は圧倒的に樹脂を溶剤に溶解させたタイプのものが多い。すなわち、溶剤を含む塗料を塗装面に塗布し、溶剤を蒸発させた後に樹脂被膜を形成させる方法である。しかしこの方法で用いる溶剤は一般に大気中に揮散し回収再利用が困難であり、コスト面、作業環境及び地球環境面からも改善が強く求められている。上記溶剤型塗料の問題点を解決する方法として、粉体塗料が注目されている。粉体塗料は溶剤を全く使用しないので溶剤に起因する上記問題点が解決される上、貯蔵安定性、取扱い方法の簡便性等においても優れた技術である。しかしながら粉体塗料は一般に固体状粉末塗料を塗装後、加熱熔融して連続被膜を形成させた後に、更に高温に加熱して硬化反応を生起させるものであり、熔融と硬化反応を完全に分離することが困難で、熔融過程において一部硬化反応が起こり、十分な塗膜の仕上がりを得るのが難しく、また樹脂の熔融温度以上で硬化反応を起こさせるため、硬化に要する温度が高い等の欠点があった。

【0003】一方、紫外線照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号等に記載されている。しかしながら、

隠ぺい率が高い顔料を含有した着色塗膜等では紫外光の透過性が低いので使用が難しく、また顔料、着色染料などを含まない透明系においても硬化系の厚みが増したり透過性の悪い材料を含む系では硬化が不十分であるという問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の熱硬化性粉体材料より低温硬化が可能でかつ、紫外線あるいは電子線の照射により顔料添加系あるいは厚膜系でも十分な硬化が可能である放射線カチオン重合性粉体組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、固体のカチオン重合性物質を含有する粉体組成物において、波長360nm以上の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤を含有させることにより上記問題点が解決されることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

- 【0006】（1）固体のカチオン重合性物質（A）と波長360nm以上の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤（B）及び任意成分として顔料（C）を含有することを特徴とする放射線硬化性粉体組成物、（2）（1）項記載のオニウム塩である光カチオン重合開始剤（B）がチオキサントン構造を有するオニウム塩であることを特徴とする（1）項の粉体組成物、（3）（1）項記載の固体のカチオン重合性物質（A）の融点が20℃～180℃の範囲である（1）項の粉体組成物、（4）組成物を加熱熔融、連続被膜を形成した後、紫外線あるいは電子線を照射することにより重合、硬化させることを特徴とする（1）、（2）又は（3）項の粉体組成物の硬化方法、（5）（1）、（2）又は（3）項の粉体組成物の硬化物に関する。

【0007】本発明における粉体組成物は、自動車車体、バンパーなどの外装用及び内装、各種部品用、木工用、家具、電子材料、建材用、金属、プラスチック無機材料用などの一般の塗料用途に好適であるが、塗料用途のみならず各種光硬化性材料、例えば印刷インキ、接着剤、固体感光材料、はんだ止めマスク、メッキレジスト用等、様々な用途に用いることが可能である。

【0008】本発明の実施にあたって、好ましい固体のカチオン重合性物質（A）の具体例としては、例えば次のような化合物が挙げられる。エポキシ基を有する化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類とエピクロロヒドリンの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、フェノー

ル・ノボラック、クレゾール・ノボラック等のノボラック樹脂とエピクロルヒドリンの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、固体の脂環式エポキシ化合物、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノ（メタ）アクリレート類と単官能性不飽和化合物（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン等）の共重合型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0009】ビニルエーテル化合物として、フェノール・ノボラック、クレゾール・ノボラック等のノボラック樹脂のビニルエーテル化合物、ビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールAオキシエチルジビニルエーテル、ポリビニルフェノールのビニルエーテル化合物等を挙げることができる。これらは単独若しくは2種以上を併用して用いることができる。特に、エポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0010】上記、固体のカチオン重合性物質は硬化物の物性を決定する主成分であり、各種用途に応じて要求される硬度、強度、耐久性、付着性等の物性に応じて選択され、配合される。これらは、粉体材料の特徴から、室温では固体状態である必要があるので融点は20℃以上であることが好ましく、温度の高い状態での保存などを考慮すると更に好ましくは60℃以上である。また硬化時に溶融させる必要から融点が高すぎることは不都合であり、180℃以下が好ましい。加熱に要するエネルギー節約の観点から考慮すると更に好ましくは130℃以下である。

【0011】本発明で用いる成分(B)の波長360nm以上の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤とは、一般式(1)で表されるチオキサントン構造を有するオニウム塩等を挙げることができる。

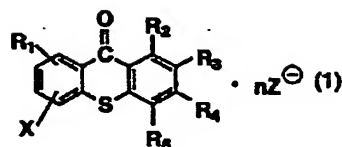
【0012】

【化1】

10

20

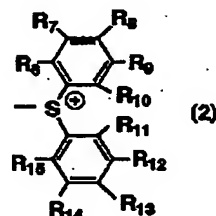
30



【0013】(式(1)中、Xは式(2)で示される基

【0014】

【化2】



【0015】(式(2)中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有していても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、のいずれかから選択された基である。) $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_{11}$ の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基、フェニル基および式(2)で示される基から選択された基であり、 n は1~4、 Z は式(3)または式(4)

【0016】 MQ 。 (3)

$MQ_{p-1}(OH)$ (4)

【0017】(式中、 M は、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、 Q はハロゲン原子であり、 p は4~6の整数である。)で示される。更に詳細には特開平8-165290号に記載されているチオキサントン構造を有するオニウム塩である光カチオン重合開始剤等が挙げられる。

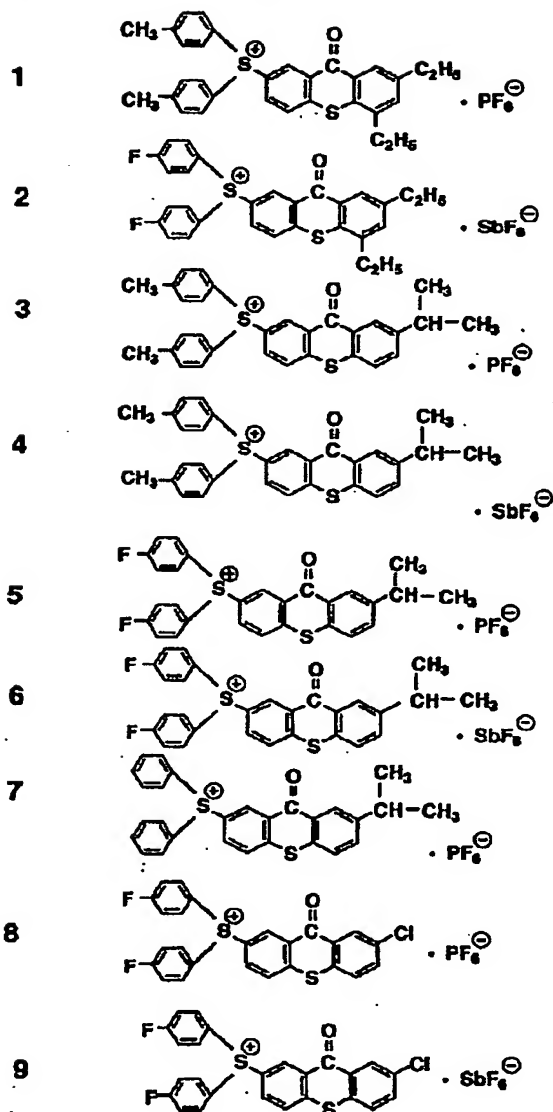
【0018】

【表1】

表1

番号

構造



【0019】これらのオニウム塩は顔料によって吸収されない波長の紫外線に対してかなり感受性があるものであり、波長360nm以上で吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかったりあるいは硬化が遅く問題となる。本発明で使用する(B)成分の波長360nm以上の最大モル吸光係数は100以上で、好ましくは1000以上であり、特に好ましくは2000以上である。

【0020】本発明では、任意成分として顔料(C)を使用する。顔料(C)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二

酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエローベンジジニエロー、プリリアントカーミン6B、レークレッドC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。

【0021】本発明の組成物は各成分(A)～(C)の使用割合は、(A)成分は、本発明の組成物中、34.7～99.7重量%が好ましく、特に好ましくは49.7～99.7重量%である。(B)成分は、0.3～15重量%が好ましく、特に好ましくは1～10重量%である。(C)成分は、0～65重量%が好ましく、特に好ましくは10～60重量%である。

【0022】本発明の放射線硬化性粉体組成物は、

(A)～(C)成分を混合、粉碎、分級する。又は、各成分を混合、熔融混練し、次いで冷却後粉碎、分級することにより調製することができる。

【0023】本発明の粉体組成物とは常温で固体状態である組成物であり、一般には固体の粉子径が1mm以下、好ましくは300ミクロン以下の固体状組成物である。

【0024】本発明の放射線硬化性粉体組成物の硬化反応は、一般に組成物を熔融温度以上に加熱溶解して粉体粒子同士がはや本来の粒子形状を保持させずに連続的に接続した状態にした後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等による紫外線や電子線照射装置による電子線等を照射によって達成される。

【0025】本発明の組成物は、更に、必要に応じて、常温で固体のウレタン(メタ)アクリレート化合物、ポリエステル(メタ)アクリレート化合物、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ(メタ)アクリレート化合物、シリコン(メタ)アクリレート化合物等のオリゴマー類、ジアセトアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリレートアミド、アクリルアミドグリコール酸、2-メトキシ-2-アクリルアミド-グリコール酸メチルエステル、N、N-メチレンビスアクリルアミド等のモノマー類を使用することもできる。

【0026】更に、本発明の粉体組成物には任意の添加物、充填剤等を添加することが出来る。ここでいう添加剤としては、例えば、一般に粉体塗料用添加剤として用いられているレベリング剤、分散剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、流動調整剤等が挙げられる。また充填剤としては、粉末、球状、繊維状、ウイスキー状、鱗片状等の各種形状の有機物、無機物、或いはそれらの複合物、混合物が挙げられる。本発明の組成物は先に述べた

*べたように、塗料、インク、接着剤、レジスト等の放射線硬化性材料として好適であり、地球環境改善に寄与することが期待される。

【0027】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例1～4

表2に示す配合組成(数値は重量部である。)に従って、粉体組成物を熔融混練し、冷却後粉碎して10μmの平均粒度の粉末を得る。作製した各組成物をアルミ板に塗布した後に、塗膜の厚さが赤外ランプを用いて120℃に加熱溶解(溶解した塗膜の厚さが約20μmになるように調節する。)し、次いで紫外線(メタルハライドランプ、160w/cm、ランプ下10cm、コンベアースピード5m/分)を照射し塗膜を硬化させた。得られた硬化塗膜について、耐溶剤性、密着性、鉛筆硬度について評価した。

評価方法

(耐溶剤性)：布にメチルエチルケトンを含み込ませ、硬化塗膜の表面を50回ラッピングし塗膜の表面を観察した。

○・・・塗膜の表面は全く異常なし。

△・・・表面の光沢がなくなり、塗膜が薄くなった。

×・・・塗膜が溶解した。

(密着性)：JIS K5400に基づき、ゴバン目100個、セロハンテープ剥離試験により、塗膜が剥離しなかったゴバン目の数を表示した。

(鉛筆硬度)：JIS K5400に基づき、常温で三菱鉛筆「ユニ」にて塗膜が剥離し下地まで達しない最高硬度を表示した。

【0028】

【表2】

表2

	実施例			
	1	2	3	4
エビコート 1004 *1	20	40	10	20
エビコート 1004 *2	20		30	15
YX-4000 *3	30		30	20
トリグリシジルイソシアヌレート		21		
光カチオン重合開始剤 化合物(a) *4	3			3
光カチオン重合開始剤 化合物(b) *5		3		
光カチオン重合開始剤 化合物(c) *6			3	
ポリエステル樹脂 *7		9		
ジアセトンアクリルアミド(融点56℃)				15
二酸化チタン	30	30	30	30
トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド(光ラジカル重合開始剤)				1
耐溶剤性	○	○	○	○
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100
鉛筆硬度	5H	4H	5H	5H

【0029】注) *1. エビコート1004：油 50 化シエルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキ

シ樹脂、融点℃、エポキシ当量

*2. エピコート1004:日本油脂(株)製、

*3. YX-4000:油化シエルエポキシ(株)製、テトラメチルピフェニルジグリシシジルエーテル、
融点

*4. 化合物(a):表1、番号5、波長 nmでモ
ル吸光係数

*5. 化合物(b):表1、番号6、波長 nmでモ
ル吸光係数

*6. 化合物(c):表1、番号8、波長 nmでモ 10
ル吸光係数でモル吸光係数

*7. ポリエステル樹脂:東洋紡績(株)製、品名
パイロン、融点℃。

【0030】表2の評価結果から、本発明の粉体組成物
は、硬化性に優れ、耐溶剤性、密着性、鉛筆硬度に優れ
ている。

【0031】

【発明の効果】本発明により、従来より低温で硬化可能
でかつ熔融時に硬化反応の生起しない、しかも顔料添加
系でも硬化性に優れた放射線硬化性粉体組成物、硬化方
法及び硬化物が提供された。